

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-100577

(43)Date of publication of application : 11.05.1987

(51)Int.Cl.

C09K 5/00

C08K 3/10

C08K 3/10

C08L101/00

(21)Application number : 60-241098

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 28.10.1985

(72)Inventor : HIJIKATA KENJI
SHIKAE TOSHIO

(54) HEAT-CONDUCTIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition consisting of an intimate mixture of a thermotropic liquid crystal polymer exhibiting anisotropy in molten state and a filler having high thermal conductivity, having excellent thermal conductivity as well as good electrical insulation property and suitable for electrical pat, bearing, etc.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of an intimate mixture of (A) a thermotropic liquid crystal polymer exhibiting anisotropy in molten state (preferably a polymer containing $\geq 10\text{mol}\%$ recurring unit containing naphthalene ring such as 6-hydroxy-2-naphthoyl, etc.) and (B) a filler having a thermal conductivity of $\geq 10\text{W/m.K}$ at 300°K (preferably beryllium oxide, magnesium oxide, etc., surface-treated with a coupling agent).

USE: Insulator for commutators of commutator motor, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-100577

⑬ Int. Cl.⁴

C 09 K 5/00

C 08 K 3/10

C 08 L 101/00

識別記号

CAM

KAC

LTB

庁内整理番号

Z-6755-4H

B-6845-4J

A-7445-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 熱伝導性組成物

⑯ 特 願 昭60-241098

⑰ 出 願 昭60(1985)10月28日

⑱ 発 明 者 土 方 健 二 富士市宮下324

⑲ 発 明 者 鹿 江 敏 夫 富士市森下52

⑳ 出 願 人 ポリプラスチックス株 大阪市東区安土町2丁目30番地

式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

熱伝導性組成物

2. 特許請求の範囲

1 溶解時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと熱伝導率が300°Kで10 W/m・K以上の充填剤との緊密混合体からなる熱伝導性組成物。

2 充填剤が金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物より選ばれた一種又は二種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

3 充填剤が周期率表第Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ族の夫々第7列迄の元素の酸化物、窒化物、炭化物より選ばれた一種又は二種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

4 充填剤が酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化トリウム、酸化亜鉛、窒化硅素、窒化硼素、窒化アルミニウム、炭化硅素よりなる群から選ば

れた一種又は二種以上の化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

5 緊密混合体が電気用品である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

6 電気用品が電気部品用基板である特許請求の範囲第5項記載の熱伝導性組成物。

7 電気用品が電気部品用封止剤である特許請求の範囲第5項記載の熱伝導性組成物。

8 緊密混合体が軸受である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

9 緊密混合体が整流子モータの整流子間絶縁物である特許請求の範囲第1項記載の熱伝導性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱伝導性の良好なプラスチックス組成物に係わる。

(従来の技術及び問題点)

従来各種の高分子材料が電気用品、例えばプリント配線基板、パワートランシ基板、サイリ

スタモジュール用基板などの電気部品用基板類、素子ケース類、電気部品用封止剤、電気部品用絶縁性接合剤、或いは機械部品、例えば軸受に使用されている。本来高分子材料は一般に熱伝導率が低く、その断熱性を利用した用途が多い、しかしその易成型性、軽量性などの特色が捨て難く、伝熱性の悪さを無理して使用している面も多い。例えば上記の電気用品、機械部品は放熱が小さいと蓄熱し、変形することもあり、特に電子部品と関連する電気用品では電子部品の損傷を招く致命的な事故に繋がる。これの解決の為マグネシア、アルミナ或いはベリリヤなどの熱伝導率の高い充填剤を樹脂に混合することが試みられてきたが、充填剤を多量に混合すると著しく強度が低下するため少量しか混合できないが、少量では充分な熱伝導性が得られず、実用化されていないのが実情である。

他方、多少温度が上昇しても変形が生じない為耐熱性の高い高分子材料、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が使用

されてきたが、成型加工性が良くなく、その生産性が良くないため改善が望まれていた。

又かかる熱硬化性樹脂の成型加工性、生産性などの欠点を改善するために熱可塑性樹脂を使用する試みもあるが、耐熱性、寸法安定性が良くなく、又熱伝導率を向上するために充填剤を多量に加えると成型の為の溶融時の粘度が増大して成型し難くなり、成型物の機械的な強度や表面状態も悪くなる欠点がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はこれらの問題点の解決を新材料に求め、溶融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーの利用に想到し、これと熱伝導率が300Kで10 W/m・K以上の充填剤との緊密な混合体が極めて優れた性能を有することを見出した。ここで使用する充填剤は具体的には熱伝導率が300Kで10 W/m・K以上の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物より選ばれた一種又は二種以上の化合物で、具体的には周期率表第Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ族の夫々第7列迄の元素の酸化物、窒化

物、炭化物より選ばれた一種又は二種以上の化合物で、更に具体的には酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化トリウム、酸化亜鉛、窒化硅素、窒化硼素、窒化アルミニウム、炭化硅素よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の化合物である。

本発明で用いられる充填剤の添加量は粒子径、比表面積、表面活性度などによって変わるが、全組成物に対して5~90容量%であり、好ましくは20~70容量%である。充填剤の形状は特に限定されない。

溶融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーは最近開発された樹脂で下記のポリマーを包含する。

本発明で使用する異方性溶融相を形成しうる溶融加工性ポリマーとは、溶融状態でポリマー分子鎖が規則的な平行配列をとる性質を有している。分子がこのような配列した状態をしばしば液晶状態または液晶性物質のネマチック相という。このようなポリマーは、一般に細長く、

扁平で、分子の長軸に沿ってかなり剛性が高く、普通は同軸または平行のいずれかの関係にある複数の連鎖伸長結合を有しているようなモノマーから製造される。

異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができる。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性である。すなわち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態であっても偏光は透過する。

上記の如き異方性溶融相を形成するポリマーの構成成分としては

- ① 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ② 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの1つまたはそれ以上からなるもの

- ⑤ 芳香族ヒドロキシカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑥ 芳香族チオールカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑦ 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェノールの1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑧ 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの1つまたはそれ以上からなるもの
- 等があげられ、異方性溶融相を形成するポリマーは

- I) ①と②からなるポリエステル
- II) ③だけからなるポリエステル
- III) ①と②と③からなるポリエステル
- IV) ④だけからなるポリチオールエステル
- V) ①と⑤からなるポリチオールエステル
- VI) ①と④と⑤からなるポリチオールエステル
- VII) ①と③と⑤からなるポリエステルアミド
- VIII) ①と②と⑤と⑥からなるポリエステルアミド
- 等の組み合わせから構成される。

4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-トリフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,6-ジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸、または、クロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、ブロモテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸の如き前記芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等があげられる。

脂環族ジカルボン酸としては、トランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロ

更に上記の成分の組み合わせの範疇には含まれないが、異方性溶融相を形成するポリマーには芳香族ポリアゾメチンが含まれ、かかるポリマーの具体例としては、ポリ(ニトリロ-2-メチル-1,4-フェニレンニトリロエチリジン-1,4-フェニレンエチリジン)；ポリ(ニトリロ-2-メチル-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)；およびポリ(ニトリロ-2-クロロ-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)が挙げられる。

更に上記の成分の組み合わせの範疇には含まれないが、異方性溶融相を形成するポリマーとしてポリエステルカーボネートが含まれる。これは本質的に4-オキシベンゾイル単位、ジオキシフェニル単位、ジオキシカルボニル単位及びテレフタロイル単位からなるものがある。

以下に上記I)～VIII)の構成成分となる化合物を列記する。

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、

ヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸またはトランス-1,4-(1-メチル)シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1,4-(1-クロロ)シクロヘキサンジカルボン酸等、上記脂環族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシ、またはハロゲン置換体等があげられる。

芳香族ジオールとしては、ハイドロキノ、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシトリフェニル、2,6-ナフタレンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3,3'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1,6-ナフタレンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオールまたは、クロロハイドロキノ、メチルハイドロキノ、1-ブチルハイドロキノ、フェニルハイドロキノ、メトキシハイドロキノ、フェノキシハイドロキノ；4-クロルレゾルシ

ン、4-メチルレゾルシン等上記芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

脂環族ジオールとしては、トランス-1,4-シクロヘキサンジオール、シス-1,4-シクロヘキサンジオール、トランス-1,4-シクロヘキサジメタノール、シス-1,4-シクロヘキサジメタノール、トランス-1,3-シクロヘキサンジオール、シス-1,2-シクロヘキサンジオール、トランス-1,3-シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオールまたは、トランス-1,4-(1-メチル)シクロヘキサンジオール、トランス-1,4-(1-クロロ)シクロヘキサンジ奥ールの如き上記脂環族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状または分枝状脂肪族ジオールがあげられる。

ドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体があげられる。

芳香族メルカプトカルボン酸としては、4-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、6-メルカプト-2-ナフトエ酸、7-メルカプト-2-ナフトエ酸等があげられる。

芳香族ジチオールとしては、ベンゼン-1,4-ジチオール、ベンゼン-1,3-ジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール等があげられる。

芳香族メルカプトフェノールとしては、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、6-メルカプトフェノール、7-メルカプトフェノール等があげられる。

芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンとしては4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1,4-フェニレンジアミン、N-メチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミ

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸または、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒ

ノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノフェニルスルフィド(チオジアニリン)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニリン)などが挙げられる。

上記各成分からなる上記ポリマー(1)~(Ⅵ)は、構成成分及びポリマー中の組成比、シークエンス分布によっては、異方性溶融相を形成するものとしなないものが存在するが、本発明で用いられるポリマーは上記のポリマーの中で異方性溶融相を形成するものに限られる。

本発明で用いるのに好適な異方性溶融相を形

成するポリマーである上記Ⅰ)、Ⅱ)、Ⅲ)のポリエステル及びⅣ)のポリエステルアミドは、縮合により所要の反復単位を形成する官能基を有している有機モノマー化合物同士を反応させることのできる多様なエステル形成法により生成させることができる。たとえば、これらの有機モノマー化合物の官能基はカルボン酸基、ヒドロキシル基、エステル基、アシルオキシ基、酸ハロゲン化物、アミン基などでよい。上記有機モノマー化合物は、熔融アシドリシス法により熱交換流体を存在させずに反応させることができる。この方法ではモノマーをまず一緒に加熱して反応物質の熔融溶液を形成する。反応を続けていくと固体のポリマー粒子が液中に懸濁するようになる。縮合の最終段階で副生した揮発物(例、酢酸または水)の除去を容易にするために真空を適用してもよい。

また、スラリー重合法も本発明に用いるのに好適な完全芳香族ポリエステル形成に採用できる。この方法では、固体生成物は熱交換媒質

中に懸濁した状態で得られる。

上記の熔融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれを採用するにしても、完全芳香族ポリエステルの誘導する有機モノマー反応物質は、かかるモノマーの常温でのヒドロキシル基をエステル化した変性形態で(すなわち、低級アシルエステルとして)反応に供することができる。低級アシル基は炭素数約2~4のものが好ましい。好ましくは、かかる有機モノマー反応物質の酢酸エステルを反応に供する。

更に熔融アシドリシス法又はスラリー法のいずれにも任意に使用しうる触媒の代表例としては、ジアルキルスズオキシド(例、ジブチルスズオキシド)、ジアリールスズオキシド、二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩(例、酢酸亜鉛)、ルイス(例、BF₃)、ハロゲン化水素(例、HCl)などの気体状酸触媒などが挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全

重量に基づいて約0.001~1重量%、特に約0.01~0.2重量%である。

本発明に使用するのに適した完全芳香族ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、既に述べたように、これらのポリマーは普通の熔融加工法により容易に加工することができる。特に好ましい完全芳香族ポリマーはペンタフルオロフェノールにはいくらか可溶である。

本発明で用いるのに好適な完全芳香族ポリエステルは一般に重量平均分子量が約2,000~200,000、好ましくは約10,000~50,000、特に好ましくは約20,000~25,000である。一方、好適な完全芳香族ポリエステルアミドは一般に分子量が約5,000~50,000、好ましくは約10,000~30,000、例えば15,000~17,000である。かかる分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの溶液形成を伴わない標準的測定法、たとえば圧縮

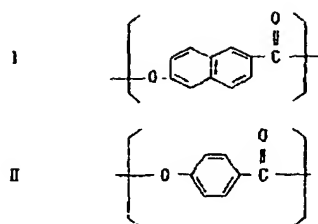
成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。また、ペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

上記の完全芳香族ポリエステルおよびポリエステルアミドはまた、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0 dl/g、たとえば約2.0~10.0 dl/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

本発明で用いられるのに特に好ましい異方性熔融相を形成するポリエステルは、6-ヒドロキシ-2-ナフトイル、2,6-ジヒドロキシナフタレン及び2,6-ジカルボキシナフタレン等のナフタレン部分含有反復単位を約10モル%以上の量で含有するものである。好ましいポリエステルアミドは上述ナフタレン部分と4-アミノフェノール又は1,4-フェニレンジアミンよりなる部分との反復単位を含有するものである。具体的には以下の通りである。

(i) 本質的に下記反復単位ⅠおよびⅡからなる

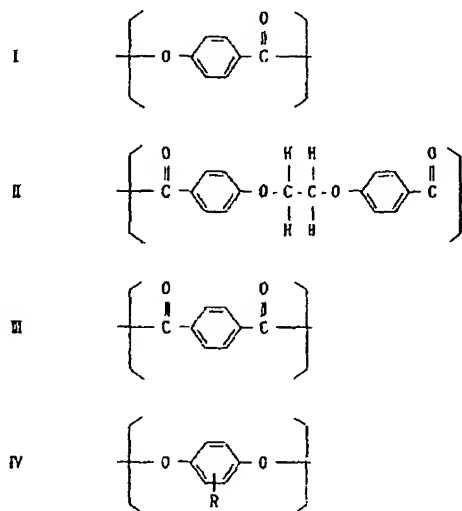
ポリエステル。



このポリエステルは約10～90モル%の単位Iと約10～90モル%の単位IIを含有する。1態様において単位Iは約65～85モル%、好ましくは約70～80モル%（例、約75モル%）の量まで存在する。別の態様において、単位IIは約15～35モル%、好ましくは約20～30モル%というずっと低濃度の量で存在する。また環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群

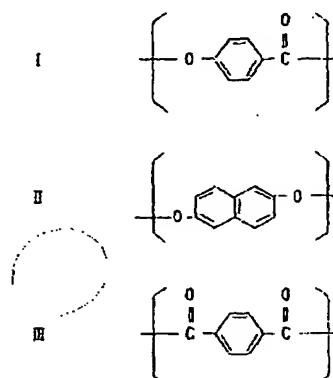
場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されている。

(3) 本質的に下記反復単位I、II、IIIおよびIVからなるポリエステル：



から選ばれた置換基により置換されている。

(2) 本質的に下記反復単位I、IIおよびIIIからなるポリエステル。

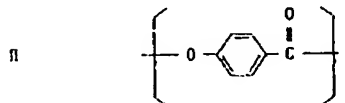
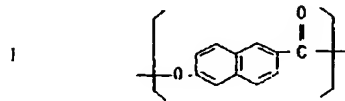


このポリエステルは約30～70モル%の単位Iを含有する。このポリエステルは、好ましくは、約40～60モル%の単位I、約20～30モル%の単位II、そして約20～30モル%の単位IIIを含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、

（式中、Rはメチル、クロロ、ブromoまたはこれらの組み合わせを意味し、芳香環上の水素原子に対する置換基である）、からなり、かつ単位Iを約20～60モル%、単位IIを約5～18モル%、単位IIIを約5～35モル%、そして単位IVを約20～40モル%の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約35～45モル%の単位I、約10～15モル%の単位II、約15～25モル%の単位III、そして約25～35モル%の単位IVを含有する。ただし、単位IIとIIIの合計モル濃度は単位IVのモル濃度に実質的に等しい。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されている。この完全芳香族ポリエステルは、60℃でペンタフルオロフェノールに0.3w/v%濃度で溶解したときに

少なくとも2.0 dl/gたとえば2.0 ~ 10.0 dl/gの対数粘度を一般に示す。

- (4) 本質的に下記反復単位 I、II、III および IV からなるポリエステル:



- III 一般式 $\{O-Ar-O\}$ (式中、Arは少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジオキシアリール単位、

- IV 一般式 $\{C(=O)-Ar'-C(=O)\}$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジカルボキシアリール単位、

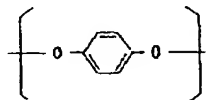
からなり、かつ単位 I を約 20 ~ 40 モル%、単位 II を 10 モル% を越え、約 50 モル% 以

下、単位 III を 5 モル% を越え、約 30 モル% 以下、そして単位 IV を 5 モル% を越え、約 30 モル% 以下の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約 20 ~ 30 モル% (例、約 25 モル%) の単位 I、約 25 ~ 40 モル% (例、約 35 モル%) の単位 II、約 15 ~ 25 モル% (例、約 20 モル%) の単位 III、そして約 15 ~ 25 モル% (例、約 20 モル%) の単位 IV を含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

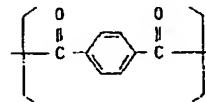
単位 III と IV は、ポリマー主鎖内でこれらの単位を両側の他の単位につなげている2価の結合が1または2以上の芳香環上で対称的配置にある (たとえば、ナフタレン環上に存在するときは互いにバラの位置か、または対角

環上に配置されている) という意味で対称的であるのが好ましい。ただし、レゾルシノールおよびイソフタル酸から誘導されるような非対称単位も使用できる。

好ましいジオキシアリール単位 III は

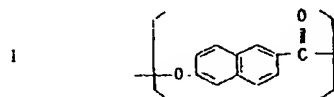


であり、好ましいジカルボキシアリール単位 IV は



である。

- (5) 本質的に下記反復単位 I、II および III からなるポリエステル:



- II 一般式 $\{O-Ar-O\}$ (式中、Arは少

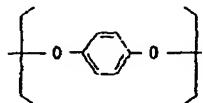
なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジオキシアリール単位、

- III 一般式 $\{C(=O)-Ar'-C(=O)\}$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する) で示されるジカルボキシアリール単位、

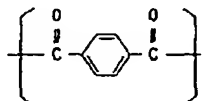
からなり、かつ単位 I を約 10 ~ 90 モル%、単位 II を 5 ~ 45 モル%、単位 III を 5 ~ 45 モル% の量で含有する。このポリエステルは、好ましくは、約 20 ~ 80 モル% の単位 I、約 10 ~ 40 モル% の単位 II、そして約 10 ~ 40 モル% の単位 III を含有する。さらに好ましくは、このポリエステルは約 60 ~ 80 モル% の単位 I、約 10 ~ 20 モル% の単位 II、そして約 10 ~ 20 モル% の単位 III を含有する。また、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよ

びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

好ましいジオキシアリール単位Ⅱは

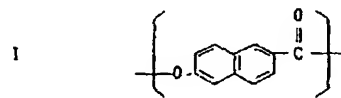


であり、好ましいジカルボキシアリール単位Ⅲは

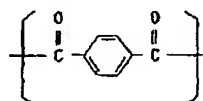


である。

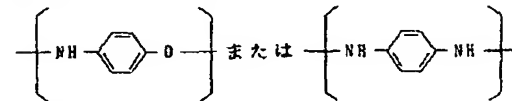
(6) 本発明の下記反復単位Ⅰ、Ⅱ、ⅢおよびⅣからなるポリエステルアミド：



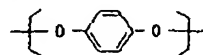
Ⅱ 一般式 $\left[\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{A} - \text{C}(=\text{O}) \right]$ (式中、Aは少なくとも1個の芳香環を含む2価基または2



であり、好ましい単位Ⅲは



であり、好ましいジオキシアリール単位Ⅳは



である。

更に、本発明の異方性溶融相を形成するポリマーには、一つの高分子鎖の一部が上記までに説明した異方性溶融相を形成するポリマーのセグメントから構成され、残りの部分が異方性溶融相を形成しない熱可塑性樹脂のセグメントから構成されるポリマーも含まれる。

一般的に熱可塑性樹脂に充填剤を配合したものは、熱硬化性樹脂に配合したものより熱伝導率が低いと言われている。又同じく熱可塑性樹

脂トランス-シクロヘキサン基を意味する)、

Ⅲ 一般式 $\left[\text{Y} - \text{Ar} - \text{Z} \right]$ (式中、Arは少なくとも1個の芳香環を含む2価基、YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1~6のアルキル基か、またはアリール基を意味する)、

Ⅳ 一般式 $\left[\text{O} - \text{Ar}' - \text{O} \right]$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価基を意味する)、

からなり、かつ単位Ⅰを約10~90モル%、単位Ⅱを約5~45モル%、単位Ⅲを約5~45モル%、そして単位Ⅳを約0~40モル%の量で含有する。また、型に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、置換フェニルおよびこれらの組み合わせよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよい。

好ましいジカルボキシアリール単位Ⅲは

脂であっても樹脂の種類により相当の差異があることが知られている(「工業材料」誌第31巻第2号109頁)。

本発明者は溶融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーが熱可塑性樹脂でありながら特異な性能を示すことを見出した。

即ちこの液晶ポリマーは元来高い強度と低い溶融粘度の樹脂であるが、充填剤との混合状態が特異な為か極めて高い熱伝導率を示す。

具体的な数値で示すと、例えばポリエチレンテレフタレートに酸化マグネシウムを55容量%、35容量%添加したもの(比較例)と溶融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーに酸化マグネシウムを同じ割合で添加したものの(本発明)との成型物の熱伝導率(300°K、W/m・K)を第1表に示した。

第 1 表

	55容量%	35容量%
本発明	1.8	1.5
比較例	成型不能	0.9

本発明の熱伝導性組成物は、熔融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマーと充填剤とを粉状のまま混合し、押出成型機でペレット化した後、このペレットを圧縮成型、移送成型、射出成型、押出成型等により常法で成型すればよい。又目的に応じて他の充填剤、例えばアスベスト、粉砕ガラス、カオリン及び他の粘土物質、ガラス繊維、雲母、タルク、無機着色顔料等を同時に充填しても何等差し支えない。

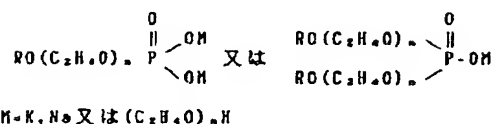
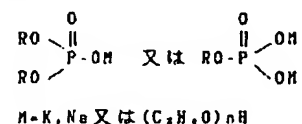
本発明で用いられる充填剤は表面の濡れ性を改善する為、各種の表面処理剤を用いても良い。例えば界面活性剤や低粘性・液状のオイル状物質（シリコン系オイル、鉱油、その他のオイル等）が挙げられ、特に、充填剤表面と反応させて表面改質をする表面処理剤であるいわゆるカップリング剤が適している。

本発明において、界面活性剤は主に濡潤剤としての役割を果たすものである。ここで界面活性剤はカチオン型、アニオン型、ノニオン型及び両性型に分類することができ、本発明ではそ

のいずれもが使用可能である。

アニオン型の界面活性剤としては、

リン酸エステル型



スルホン酸型



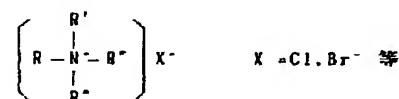
硫酸エステル型



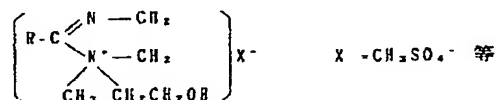
等が挙げられる。

カチオン型としては、

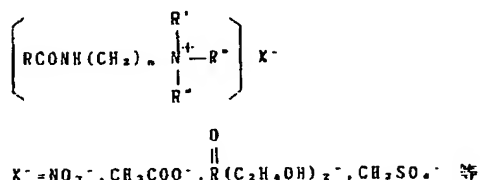
第4級アンモニウム塩型



イミダゾリン型



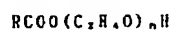
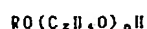
アミドアミン型



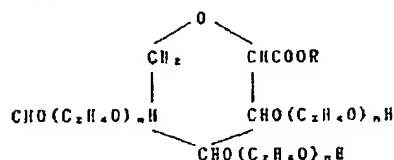
等が挙げられる。

ノニオン型としては、

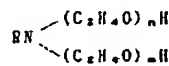
アルキルエーテル、エステル型



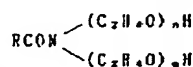
ポリオキシエチレンソルビタンエステル型



アルキルアミン型



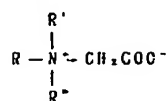
アルキルアミド型



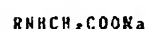
等が挙げられる。

両性型としては

ベタイン型



アラニン型



等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、通常の熱可塑性樹脂への使用と同様な手法で用いられるが、熱安定性等を考慮すると、アニオン、ノニオン、両性型が好ましく、ノニオン型の界面活性剤が特に好ましい。

界面活性剤は樹脂を含む総重量の0.1重量%乃至5重量%用いられる。

カップリング剤は、シラン系、チタネート系共に使用することができるが、分解温度が270℃以上のものでなくてはならない。これは、樹脂の溶融加工温度が280℃以上必要とされ、本発明の組成物においては、300℃以上の溶融加工温度を必要とするためである。即ち、分解温度が270℃より低い表面処理剤では、溶融加工時、熱分解するために、樹脂と充填剤の相溶性が低下し、本発明の特徴である優れた成形加工性、機械物性等の低下を招き、また、分解ガスの発生によって、成形品表面の発泡を起こすのである。

シランカップリング剤としては次のものが例示される。

アミノ系

N,N-ジメチル- ρ -アミノフェニルトリメトキシシラン、 ρ -(N- β -(アミノエチル)-アミノエチル)フェネチルトリメト

キシシラン、 ρ -(アミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ポリアミノシラン等の有機ケイ素化合物。

ビニル系

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン

クロル系

3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン

メタクリロキシ系

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

又、特に好ましいカップリング剤は、分解温度が300℃以上のもので、次のエポキシ系、メルカプト系カップリング剤が挙げられる。

エポキシ系

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

メルカプト系

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

一方、分解温度が270℃以上であるチタネートカップリング剤としては、以下のものが例示される。

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルクミルフェニ

ルチタネート、イソプロピルジステアロイルメタクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルジイソステアロイルアクリルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピル4-アミノベンゼンスルホニルジ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネート、イソプロピルトリメタクリルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリアクリルチタネート、イソプロピルトリ(N,N-ジメチル-エチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリ(N-エチルアミノ- γ -エチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリアントラニルチ

タネート、イソプロピルオクチルブチルバイロ
ホスフェートチタネート、イソプロピルジ（ブ
チル、メチルバイロホスフェート）チタネート、
テトライソプロピルジ（ジラウリルホスファイト）
チタネート、テトライソプロピルジ（ジオ
クチルホスファイト）チタネート、テトラオク
チルジ（ジトリデシルホスファイト）チタネ
ート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-
ブトキシ）ジ（ジトリデシル）ホスファイト
チタネート、ジイソステアロイルオキシアセ
テートチタネート、イソステアロイルメタクリ
ルオキシアセテートチタネート、イソステアロ
イルアクリルオキシアセテートチタネート、ジ
（ジオクチルホスフェート）オキシアセテート
チタネート、4-アミノベンゼンスルホニル
ドデシルベンゼンスルホニルオキシアセテート
チタネート、ジメタクリルオキシアセテート
チタネート、ジクミルフェノレートオキシアセ
テートチタネート、4-アミノベンゾイルイソ
ステアロイルオキシアセテートチタネート、ジ（ジ

オクチルバイロホスフェート）オキシアセテ
ートチタネート、ジアクリルオキシアセテート
チタネート、ジ（オクチル、ブチルバイロホス
フェート）オキシアセテートチタネート、ジイ
ソステアロイルエチレンチタネート、イソステ
アロイルメタクリルエチレンチタネート、ジ（ジ
オクチルホスフェート）エチレンチタネート、
4-アミノベンゼンスルホニルドデシルベン
ゼンスルホニルエチレンチタネート、ジメタ
クリルエチレンチタネート、4-アミノベンゼ
ンイソステアロイルエチレンチタネート、ジ（ジ
オクチルバイロホスフェート）エチレンチタ
ネート、シアクリルエチレンチタネート、ジ
アントラニルエチレンチタネート、ジ（ブチ
ル、メチル、バイロホスフェート）エチレン
チタネート等。

これらの添加量は、充填剤の粒子径、比表面
積、表面活性度等によって変わるが、通常の場合
充填剤 100重量部に対し、0.01~10重量部、
好ましくは0.1~5重量部である。

本発明組成物は押出成型、射出成型等通常の
プラスチック成型法により成型して、電気用
品、例えばプリント配線基板、パワートラン
ス基板、サイリスタモジュール用基板などの電
気部品用基板類、素子ケース類、電気部品用封
止剤、整流子間絶縁物の如き電気部品用絶縁
性接合剤、或いは機械部品、例えば軸受に使用
される。即ち板状に成型して各種基板類に、射
出成型して素子ケース類、機械部品に、封止
剤、接合剤に使用される。

〔発明の効果〕

本発明の熱伝導性組成物からなる成型品は、
極めて良好な熱伝導性を有すると共に、導電
率で $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ 以下の電気絶縁性を有する
ので電気用品として好適である。又溶融時に
異方性を示すサーモトロピック液晶ポリマー
は熱可塑性プラスチックの中でも成型がしや
すくてしかも耐熱性であるので、従来熱硬化
性プラスチックが使われていた部品にも充分
使用可能である。

従って電気部品、例えばプリント配線基板、
パワートランス基板、サイリスタモジュール
用基板などの基板類、素子ケース類、電気部
品用封止剤、整流子間絶縁物の如き電気部品
用絶縁性接合材、或いは機械部品、例えば軸
受に使用した場合、特に従来得られなかった
高い電気絶縁性及び熱伝導性を有する電気用
品、機械用品等が経済的に得られ、その産業
上のメリットは大きい。

〔実施例〕

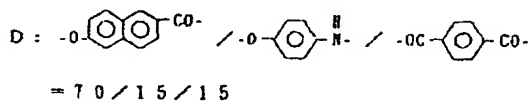
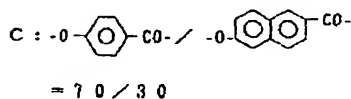
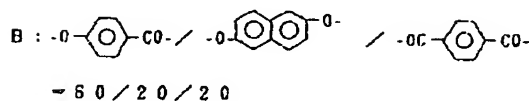
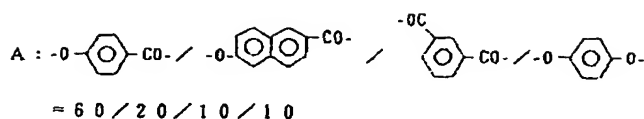
以下本発明の実施例について述べるが、本
発明はこれらの実施例により限定されるもの
ではない。

実施例 1~4

後記する異方性溶融相を形成するサーモ
トロピック液晶ポリマーに平均粒径80ミク
ロンの α -アルミナ（熱伝導率36 W/m·K）を
夫々35重量%配合したものを300℃で押出
しベレットにした後再び成型機で厚み1mm
の板を成型した。

尚、使用した異方性溶融相を形成するポリ

- A, B, C, D は下記の構成単位を有するものである。



2.6-ジアセトキシナフタレン 48.9 重量部、テレフタル酸 33.2 重量部を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を 250℃ に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃ で 2 時間、次に 280℃ で 2.5 時間激しく攪拌した。更に、温度を 320℃ に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ 30 分後に圧力を 0.2 mmHg に下げ、この温度、圧力で 1.5 時間攪拌した。

得られた重合体は 0.1 重量% 濃度、60℃ でペンタフルオロフェノール中で測定して 2.5 の固有粘度を有していた。

<樹脂 C>

4-アセトキシ安息香酸 126.1 重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 69.1 重量部、を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を 250℃ に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃ で 3 時間、次に 280℃ で 2 時間

上記樹脂 A, B, C, D の具体的製法を次に記す。

<樹脂 A>

4-アセトキシ安息香酸 108.1 重量部、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 46.0 重量部、イソフタル酸 16.6 重量部、1,4-ジアセトキシベンゼン 19.4 重量部を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を 260℃ に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、260℃ で 2.5 時間、次に 280℃ で 3 時間激しく攪拌した。更に、温度を 320℃ に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ 15 分後に圧力を 0.1 mmHg に下げ、この温度、圧力で 1 時間攪拌した。

得られた重合体は 0.1 重量% 濃度、60℃ でペンタフルオロフェノール中で測定して 5.0 の固有粘度を有していた。

<樹脂 B>

4-アセトキシ安息香酸 108.1 重量部、

激しく攪拌した。更に、温度を 320℃ に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ 20 分後に圧力を 0.1 mmHg に下げ、この温度、圧力で 1 時間攪拌した。

得られた重合体は 0.1 重量% 濃度、60℃ でペンタフルオロフェノール中で測定して 5.4 の固有粘度を有していた。

<樹脂 D>

6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 161.2 重量部、4-アセトキシアセトアニリド 29.0 重量部、テレフタル酸 24.9 重量部、酢酸ナトリウム 0.4 重量部を攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下でこの混合物を 250℃ に加熱した。反応器から酢酸を留出させながら、250℃ で 1 時間、次に 300℃ で 3 時間激しく攪拌した。更に、温度を 340℃ に上昇させ、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ 30 分後に圧力を 0.2 mmHg に下げ、この温度、圧力で 30 分間攪拌した。

手 続 補 正 書 (自発)

昭和61年9月8日

特許庁長官 黒田明雄 殿

得られた重合体は0.1重量%濃度、60℃でベンタフルオロフェノール中で測定して3.9の固有粘度を有していた。

これらのポリマーA、B、C及びDを夫々使用して得られた板の熱伝導率は夫々1.7、1.7、1.5及び1.6W/m・Kであった。これらの板を200℃に加熱したところ、外観上全く変化はなかった。

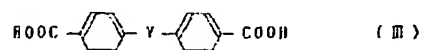
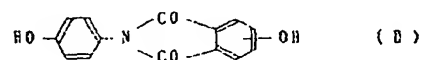
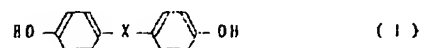
比較例 1～2

実施例で樹脂を低密度ポリエチレン(熱伝導率0.3W/m・K)及びポリアミド(熱伝導率0.29W/m・K)に置き換えて行ったところ、熱伝導率は両者とも0.9W/m・Kであった。200℃加熱試験ではポリエチレンは溶融して形を止めず、ポリアミドも著しく変性し使用に耐えない。

出願人代理人 古 谷 憲

リマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。

それらを構成する化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表わされる化合物：



1. 事件の表示

特願昭60-241098号

2. 発明の名称

熱伝導性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ポリプラスチックス株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389) 弁理士 古 谷 憲

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書18頁9行及び10行の間に以下の記載を加入

「本発明で用いられる異方性溶融相を示すホ

(但し、X:アルキレン(C₁~C₄)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO-より選ばれる基
Y:-(CH₂)_n- (n=1~4)、-O(CH₂)_nO- (n=1~4)より選ばれる基)

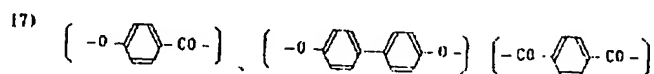
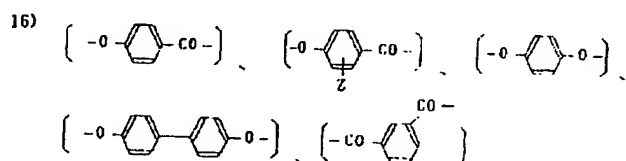
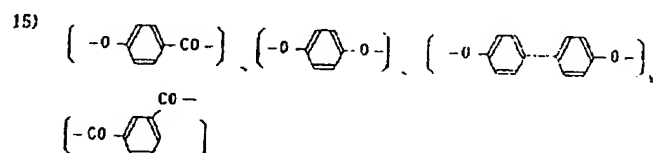
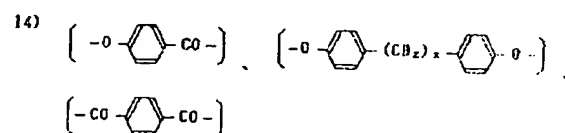
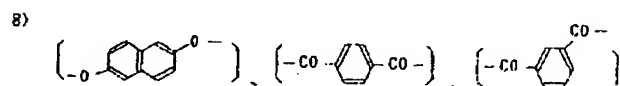
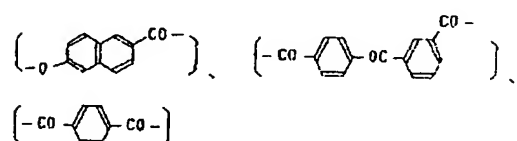
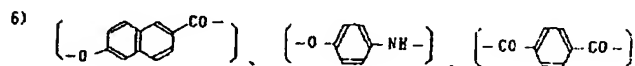
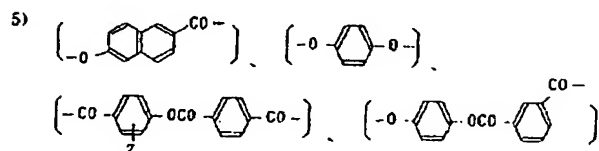
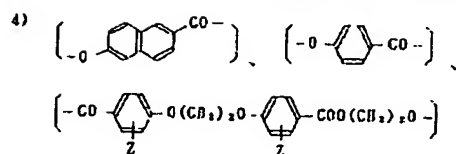
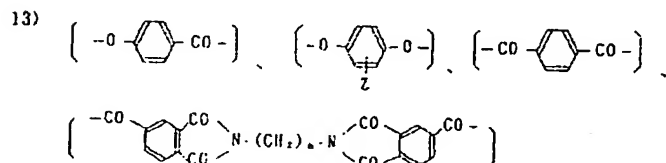
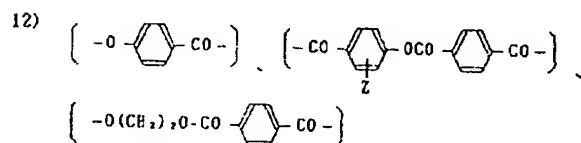
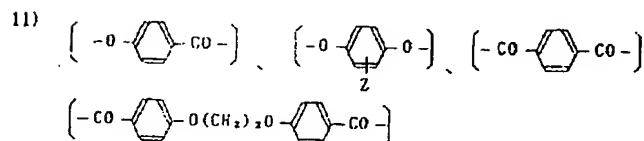
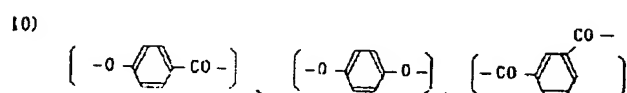
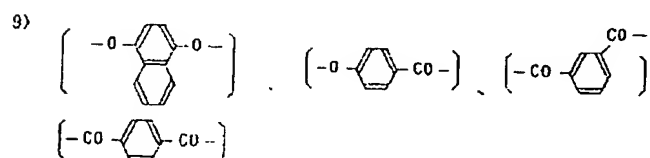
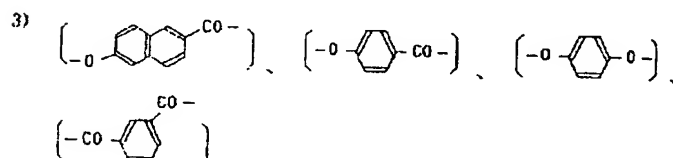
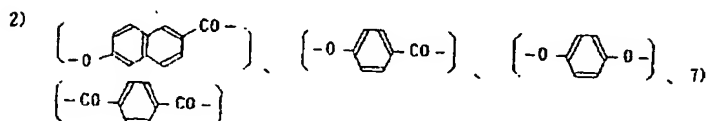
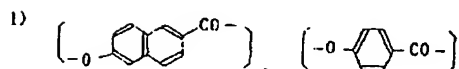
p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、ヒドロキノン、p-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミン等のパラ位置換のベンゼン化合物及びそれらの核置換ベンゼン化合物(置換基は塩素、臭素、メチル、フェニル、1-フェニルエチルより選ばれる)、イソフタル酸、レゾルシン等のメタ位置換のベンゼン化合物である。

又、上述の構成成分を同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルの好ましい例は、ポリアルキレンテレフタレートであり、アルキル基の炭素数は2乃至4である。

上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化

物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、*p*-位置換ベンゼン化合物の内、*p*-ヒドロキシ安息香酸、メチルヒドロキノン及び1-フェニルエチルヒドロキノンに特に好ましい例である。

構成成分の具体的な組み合わせとしては以下のものが例示される。



- 18) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、
 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 19) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 20) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、
 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 21) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 22) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 23) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Z})-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \right)$ 、
 $\left(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})-\text{CO}- \right)$
- 24) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Z})-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{O}- \right)$ 、 $\left(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 25) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 26) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}- \right)$ 、
 $\left(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$
- 27) $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$ 、 $\left(-O-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}- \right)$ 、
 $\left(-\text{O}(\text{CH}_2)_x-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right)$

式中 Z は -Cl、-Br、-CH₃ より選ばれる置換基であり、X はアルキレン (C₁ ~ C₄)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO₂-、-S-、-CO- より選ばれる置換基である。」